

**POLYBUTADIENE RUBBER AND ITS COMPOSITION****Publication number:** JP2001302730**Publication date:** 2001-10-31**Inventor:** NAKAMURA HIROYUKI; OKAMOTO NAOMI**Applicant:** UBE INDUSTRIES**Classification:**

**- International:** *B60C1/00; C08F36/06; C08F295/00; C08L7/00; C08L9/00; B60C1/00; C08F36/00; C08F295/00; C08L7/00; C08L9/00; (IPC1-7): C08F36/06; B60C1/00; C08F295/00; C08L7/00; C08L9/00*

**- European:****Application number:** JP20000117560 20000419**Priority number(s):** JP20000117560 20000419**Report a data error here****Abstract of JP2001302730**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polybutadiene rubber excellent in the balance among characteristics such as impact resilience, and the like. **SOLUTION:** The polybutadiene rubber comprises 1-30 wt.% of a boiling n-hexane insoluble component mainly composed of a syndiotactic 1,2- polybutadiene having a reduced specific viscosity of 0.5-4 and 70-99 wt.% of a boiling n-hexane soluble component mainly composed of a high cis-1,4- polybutadiene, the boiling n-hexane insoluble component having a melting point of 130-175 deg.C.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-302730  
(P2001-302730A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 36/06		C 0 8 F 36/06	4 J 0 0 2
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	A 4 J 0 2 6
C 0 8 F 295/00		C 0 8 F 295/00	4 J 1 0 0
C 0 8 L 7/00		C 0 8 L 7/00	
9/00		9/00	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-117560(P2000-117560)

(22) 出願日 平成12年4月19日 (2000. 4. 19)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 中村 裕之

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社千葉石油化学工場内

(72) 発明者 岡本 尚美

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社千葉石油化学工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリブタジエンゴム及びその組成物

(57) 【要約】

【課題】 反発弾性など特性のバランスに優れたポリブタジエンゴムを提供する。

【解決手段】 還元比粘度が0.5～4であるシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンを主成分とする沸騰n-ヘキサン不溶分1～30重量%と、高シス-1, 4-ポリブタジエンを主成分とする沸騰n-ヘキサン可溶分70～99重量%からなるポリブタジエンゴムであって、該沸騰n-ヘキサン不溶分の融点が130～175℃であることを特徴とするポリブタジエンゴム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 還元比粘度（135℃における濃度0.2g/dl・ $\alpha$ -ジクロロベンゼン）が0.5～4であるシンジオタクチック-1，2-ポリブタジエンを主成分とする沸騰n-ヘキサン不溶分1～30重量%と、高シス-1，4-ポリブタジエンを主成分とする沸騰n-ヘキサン可溶分70～99重量%からなるポリブタジエンゴムであって、該沸騰n-ヘキサン不溶分の融点が130～175℃であることを特徴とするポリブタジエンゴム。

【請求項2】 (a) 請求項1に記載のポリブタジエンゴム・・・20重量%以上、(b) 天然ゴム及び/又は請求項1を除くジエン系合成ゴム・・・残部であるゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なポリブタジエンゴムであって、自動車タイヤの部材に好適なものに関する。

## 【0002】

【従来技術】 近年、自動車業界においては、省資源、省エネルギーの観点から、乗用車の走行燃費を更に低減することが検討されてきた。走行燃費の低減には自動車の軽量化と走行抵抗の減少が有効であるが、そのためには、タイヤそのものの軽量化とともに転がり抵抗の減少が効果的である。そのため、タイヤの軽量化と転がり抵抗の減少のための種々の方法が試みられてきた。

【0003】 このため、近年、ゴムの硬度、弾性、耐摩耗性、機械的性質、及び動的特性（発熱特性やtan $\delta$ ）を改良することが検討されてきた。このようなゴムとして、高シス-1，4-ポリブタジエン（以下「高シスポリブタジエン」）のマトリックス中にシンジオタクチック-1，2-ポリブタジエン（SPBD）を分散させた改良ポリブタジエンゴムが提案された（特公昭49-17666号）。このポリブタジエンゴムは、SPBDが高シスポリブタジエンのマトリックス中に繊維状に分散した構造を有しているため、従来のゴム、例えば高シスポリブタジエン単味のゴム等と比較して硬度及び弾性が高く耐屈曲亀裂成長性に優れているという特徴を有している。

【0004】 このため、この改良ポリブタジエンを用いたタイヤ部材も各種提案されている。このようなものとして、例えばトレッドに使用した例（特公昭63-1355号）やサイドウォールに使用した例（特公昭55-17059号）等がある。しかし、この改良ポリブタジエンも、最近の高度な省燃費の要求（例えばCAFE対応）を満たす材料としては充分とは言えなかった。上記公報などには、シンジオタクチック-1，2-ポリブタジエンを主成分とする沸騰n-ヘキサン不溶分1～15重量%と、高シス-1，4-ポリブタジエンを主成分と

する沸騰n-ヘキサン可溶分85～99重量%からなる改良ポリブタジエンゴムが記載されている。しかし、SPBDの融点が200℃前後と高いため、通常用いられる170℃程度の加硫温度では高シスポリブタジエンのマトリックス中に分散しているSPBDが共加硫しにくい問題があり、一層の改良が望まれている。

## 【0005】

【発明の解決しようとする課題】 本発明は、従来の改良ポリブタジエンゴムの長所をそのまま保持しつつ、反発弾性など特性のバランスに優れたポリブタジエンゴムを提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題解決のための手段】 本発明は、還元比粘度（135℃における濃度0.2g/dl・ $\alpha$ -ジクロロベンゼン）が0.5～4であるシンジオタクチック-1，2-ポリブタジエンを主成分とする沸騰n-ヘキサン不溶分1～15重量%と、高シス-1，4-ポリブタジエンを主成分とする沸騰n-ヘキサン可溶分85～99重量%からなるポリブタジエンゴムであって、該沸騰n-ヘキサン不溶分の融点が130～175℃であることを特徴とするポリブタジエンゴム（VCR）に関する。また、本発明は、上記のポリブタジエンゴム・・・20重量%以上、(b) 天然ゴム及び/又はジエン系合成ゴム（上記のポリブタジエンゴムを除く）・・・残部であるゴム組成物に関する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 沸騰n-ヘキサン不溶分の割合は、1～30重量%、好ましくは3～15重量%である。沸騰n-ヘキサン不溶分の割合が上記範囲より少ないと、ポリブタジエンゴムの硬度、弾性率、及び破壊強度が低下するという問題が生じる。一方、上記範囲より多い場合はポリブタジエンゴムの配合物MLが高くなりすぎ、加工性に難が生じる。ここで「配合物」とは、ポリブタジエンゴム或いはこのポリブタジエンゴムに他のジエン系ゴムを配合したゴム組成物にカーボンブラックやプロセスオイル、加硫剤等を配合したものをいう。

【0008】 沸騰n-ヘキサン不溶分は、 $\alpha$ -ジクロロベンゼン中で130℃で測定した粘度の値から計算した還元粘度の値が0.5～4の範囲にあることが必要である。還元粘度が0.5よりも小さいと、沸騰n-ヘキサン不溶分が沸騰n-ヘキサン可溶分中に繊維状に分散しないので、得られるポリブタジエンゴムの硬度や弾性、耐屈曲性が低下するという問題が生じる。一方、還元粘度が4を超えると、沸騰n-ヘキサン不溶分は沸騰n-ヘキサン可溶分中で凝集塊を形成するようになり、分散不良を起こし易くなるので、ポリブタジエンゴムの加工性や耐久性が低下するという問題が生じる。

【0009】 本発明の沸騰n-ヘキサン不溶分はシンジオタクチック-1，2-ポリブタジエンを主成分とするものである。シンジオタクチック-1，2-ポリブタジ

エンの融点は、130～175℃、好ましくは140～160℃、特に好ましくは140～150℃である。加硫温度よりも融点が高いことが好ましい。上記範囲内であると、シンジオタクチック-1，2-ポリブタジエンが部分的に熔融して、マトリックス部分の高シス-1，4-ポリブタジエンと共に加硫して補強効果が増大する。融点が上記の範囲よりも高いと、シンジオタクチック-1，2-ポリブタジエンが加硫工程で熔融しにくく、高シス-1，4-ポリブタジエンと共に加硫しにくい。また、上記範囲よりも融点が高いと、シンジオタクチック-1，2-ポリブタジエンが加硫時に熔融するため、補強効果が現われにくい。

【0010】沸騰n-ヘキサン可溶分の割合は、99～70重量%、好ましくは97～85重量%である。沸騰n-ヘキサン可溶分は、ムーニー粘度（ML<sub>1+1</sub>、100℃、以下「ML」と略す）が10～130であることが好ましく、特に15～80であることが好ましい。MLが上記範囲の未満の場合は、得られるポリブタジエンゴムの耐久性が悪化するという問題が生じる。一方、MLが上記の範囲を超える場合は、配合物のムーニー粘度が高くなり過ぎ、加工が困難になるという問題が起こる。又、配合ゴムの流動性も悪化する。

【0011】更に、沸騰n-ヘキサン可溶分は、それ自体のトルエン溶液粘度（t-cp）が、50～150であることが好ましく、80～150であることが特に好ましい。t-cpが上記範囲の未満の場合は、得られるポリブタジエンゴムを用いたタイヤの燃費性が悪化するという問題が生じる。一方、t-cpが上記の範囲を超える場合は、配合物のMLが上昇して加工が困難になるという問題が起こる。

【0012】沸騰n-ヘキサン可溶分の主成分である高シス-1，4-ポリブタジエンのシス構造は、90%以上が好ましく、特に95%以上が好ましい。シス構造が上記以下であると燃費性の低下などの問題がある。

【0013】以下、本発明のポリブタジエンゴムの製造法について説明する。製造法には、例えば二段重合法がある。

【0014】二段重合法とは、1，3-ブタジエンを最初にシス-1，4-重合して高シス-1，4-ポリブタジエンとし、次いで重合系にシンジオタクチック-1，2重合触媒を投入して残余の1，3-ブタジエンを1，2重合させるというものである。1，4-重合触媒、及びシンジオタクチック-1，2-重合触媒には、公知のものを使用することができる。1，4-重合触媒の例としては、ジアルキルアルミニウムクロライド-コバルト系触媒やトリアルキルアルミニウム-三弗化硼素-ニッケル系触媒、ジエチルアルミニウムクロライド-ニッケル系触媒、トリエチルアルミニウム-四沃化チタニウム系触媒、等のチーグラ-ナッタ型触媒、及びトリエチルアルミニウム-有機酸ネオジウム-ルイス酸系触媒等

のランタン系列希土類元素系触媒等を挙げることができる。

【0015】シス-1，4重合の触媒で用いられるジアルキルアルミニウムクロライド-コバルト系触媒系のコバルト化合物としては、コバルトの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩や、コバルトのビスアセチルアセトネートやトリシアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、ハロゲン化コバルトのトリアルキルフォスフィン錯体、トリアルキルフォスフィン錯体、ピリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体等が挙げられる。

【0016】ジアルキルアルミニウムクロライドとしては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジブチルアルミニウムモノクロライドが挙げられる。

【0017】コバルト化合物の使用量は、ブタジエン1モルに対し、通常、コバルト化合物が $1 \times 10^{-7}$ ～ $1 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-6}$ ～ $1 \times 10^{-5}$ モルの範囲である。

【0018】ジアルキルアルミニウムクロライドの使用量は、ブタジエン1モルに対し、 $1 \times 10^{-5}$ ～ $1 \times 10^{-1}$ モルの範囲の範囲にあることが好ましい。

【0019】本発明においては、重合時に公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン、アレンなどの非共役ジエン類、またはエチレン、プロピレン、ブテン-1などの $\alpha$ -オレフィン類を使用することができる。

【0020】重合温度は-30～100℃の範囲が好ましく、30～80℃の範囲が特に好ましい。重合時間は10分～12時間の範囲が好ましく、30分～6時間が特に好ましい。また、重合圧は、常圧又は10気圧（ゲージ圧）程度までの加圧下に行われる。

【0021】シス-1，4重合後のポリマー濃度は5～26重量%となるようにシス-1，4重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽（重合器）内にて溶液を攪拌混合して行う。重合に用いる重合槽としては高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号に記載された装置を用いることができる。

【0022】シンジオタクチック1，2-重合触媒の例としては、コバルト化合物-トリアルキルアルミニウム化合物-二硫化炭素系触媒系（特公昭47-19892号）などを挙げることができる。重合温度、重合溶媒等も公知の方法に従って適宜設定できる。

【0023】具体的には、前記のシス-1，4重合反応混合物にトリアルキルアルミニウム化合物と二硫化炭素、必要なら前記のコバルト化合物を添加して1，3-ブタジエンを1，2重合して沸点n-ヘキサン可溶分9

9～70重量%とH. Iが1～30重量%とかなるVCRを製造する。

【0024】トリアルキルアルミニウム化合物としてはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*n*-ヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを好適に挙げることができる。有機アルミニウム化合物は1, 3-ブタジエン1モル当たり0.1ミリモル以上、特に0.5～50ミリモル以上である。二硫化炭素の濃度は20ミリモル/L以下、特に好ましくは0.01～10ミリモル/Lである。二硫化炭素の代替として公知のイソチオシアン酸フェニルやキサントゲン酸化合物を使用してもよい。

【0025】1, 2重合する温度は0℃を超える温度～100℃、好ましくは10～100℃、更に好ましくは20～100℃までの温度範囲で1, 3-ブタジエンを1, 2重合する。1, 2重合する際の重合系には前記のシス重合液100重量部当たり1～50重量部、好ましくは1～20重量部の1, 3-ブタジエンを添加することで1, 2重合時の1, 2-ポリブタジエンの収量を増大させることができる。重合時間（平均滞留時間）は10分～2時間の範囲が好ましい。1, 2重合後のポリマー濃度は9～29重量%となるように1, 2重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽（重合器）内にて重合溶液を攪拌混合して行う。1, 2重合に用いる重合槽としては1, 2重合中に更に高粘度となり、ポリマーが付着しやすいので高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特昭40-2645号公報に記載された装置を用いることができる。

【0026】融点を調整するためには、第四成分として種々の有機化合物を重合系に添加することができる。これらの有機化合物は、融点を低下させる以外にも、場合によっては、重合活性が向上することがある。

【0027】これらの化合物の具体例として、塩化メチレン、二塩化メチレン、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチル、酢酸プロピル、オクチル酸エチル、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -バレロラクトンなどのエステル系化合物、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン、アセチルアセトンなどのケトン類、アセトニトリル、アジボニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、 $\epsilon$ -カプロラクタム、プロピオラクタム、バレロラクタム、N-メチルプロリドンなどのアミド化合物等が挙げられる。

【0028】これらの化合物の添加量は、コバルト1グラム原子当たり、必要に応じて0.1～10000モル、好ましくは1～500モルである。これらの化合物の添加により生成する結晶性1, 2-ポリブタジエンの

融点を80～200℃の範囲で制御できる。一般に、添加量が増えると、生成する結晶性1, 2-ポリブタジエンの融点が低下する傾向を示す。

【0029】重合反応は、重合溶媒として不活性有機溶媒を使用してもよく、不活性有機溶媒の例としては、ブタン、ヘキサン、ヘプタンのような脂肪族炭化水素、トルエン、ベンゼン、キシレンのような芳香族炭化水素、これらの炭化水素のハロゲン化物が挙げられる。重合反応は水分および酸素を実質的に絶った状態で行われる。本発明における重合温度は、通常0～150℃であり、好ましくは0～100℃である。

【0030】本発明のポリブタジエンゴムは、このほかブレンド法によっても製造できる。ブレンド法とは、予め高シス1, 4-ポリブタジエンとシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンを別々に重合しておき、各々の重合溶液をブレンドするというものである。このほか、高シス1, 4-ポリブタジエンの重合溶液に固体状のシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンをブレンドする等の方法も可能である。

【0031】本発明のポリブタジエンゴムは、高シスポリブタジエンゴムや低シスポリブタジエンゴムやスチレン-ブタジエンゴム、イソプレングム、ブチルゴム、及び天然ゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種類のゴムを配合した組成物としてタイヤのベアストレッドやサイドウォール、或いはビードフィラーに好ましく用い得る。但しこの組成物は本発明のポリブタジエンゴムを20重量%以上含有することが望ましい。

【0032】

【実施例】以下の実施例および比較例において、ポリブタジエンゴム及びその組成物について以下の各項目の測定は、次のようにして行った。

【0033】*n*-ヘキサン不溶分の還元粘度：ポリブタジエンゴム25gを沸騰*n*-ヘキサン1000ml中で還流し、沸騰*n*-ヘキサン不溶分と可溶分とに分離した。得られた沸騰*n*-ヘキサン不溶分0.2gを*o*-ジクロロベンゼン100ccに溶解し、135℃の温度でウベローデ粘度計にて測定した。

【0034】*n*-ヘキサン不溶分の融点は、示差走査熱量計（DSC）の吸熱曲線のピークポイントにより決定した。

【0035】*n*-ヘキサン可溶分のマイクロ構造は、上記の方法で得られた沸騰*n*-ヘキサン可溶分について、赤外線吸収スペクトル法（モレロ法）によってシス-1, 4構造の割合を定量した。

【0036】*n*-ヘキサン可溶分のトルエン溶液粘度（*T-cp*）は、上記の方法で得られた沸騰*n*-ヘキサン可溶分を5重量%になるようにトルエンに溶解して、キャノンフェンスケ粘度計を25℃で測定した。

【0037】*n*-ヘキサン可溶分及び配合物のムーニー粘度は、JIS-K-6300に規定されている測定方

10

20

30

40

50

法に従って測定した。

【0038】加硫物の硬度、反発弾性及び引張強度は、JIS-K-6301に規定されている測定法に従って測定した。

【0039】加硫物の動的粘弾性の $\tan \delta$ は、レオメトリックス社製RSA2を用いて、温度70℃、周波数10Hz、動歪2%の条件で測定した。

【0040】発熱特性 グッドリッチフレクソメーターを用い、ASTM D623に従い、歪み0.175インチ、荷重55ポンド、100℃25分の条件で測定した。

【0041】

【実施例】(実施例1～2)

(高シスポリブタジエンの製造法) 空気を窒素ガスで置換した容量1.5Lのオートクレーブに、脱水ベンゼンとC<sub>4</sub>留分の混合溶液670mLを入れ、1, 3-ブタジエン214gを溶解した。これにジエチルアルミニウムクロライド2.6mmolを加え、1分後に分子量調節剤1, 5-シクロオクタジエン0.9gを加え、50℃に昇温後、コバルトオクトエート0.004g加え、30分間攪拌することで、1, 3-ブタジエンの重合を行って、得られた高シスポリブタジエンの生成液に2, 4-ジターシャルブチル-p-クレゾールをゴムに対して1PHR加えて、反応を停止した。高シスポリブタジエンのムーニー粘度は45、5wt%トルエン溶液粘度は128であった。

【0042】(シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンの製造法) 空気を窒素ガスで置換した容量1.5Lのオートクレーブに脱水ベンゼン760mLを入れ、1, 3-ブタジエン74gを溶解した。これにコバルトオクトエート1mmol (濃度1mmol/mLのベンゼン溶液を使用)を加え、1分後にトリエチルアルミニウム2mmol (濃度1mmol/mLのベンゼン溶液を使用)を加え、攪拌し、次いで1分後に750mmolのアセトンを添加し、更に1分後、二硫化炭素0.6mmol (濃度0.3mmol/mLのベンゼン溶液を\*

\*使用)を添加し、10℃で60分間攪拌し、1, 3-ブタジエンの重合を行って、得られたSPBD生成液に2, 4-ジターシャルブチル-p-クレゾール0.75gを加えて、反応を停止した。SPBDの融点は140℃、 $\eta_{sp}/c$ は1.4であった。

【0043】ベンゼン880mL中に上記の高シスポリブタジエンを均一になるまで溶解し、その中に上記で得られたSPBD生成液を添加して、沸騰n-ヘキサン不溶分(HI)が所定の量になるように調整した。調整後、未反応1, 3-ブタジエン、C<sub>4</sub>留分、ベンゼンを蒸発除去し、ポリブタジエンゴム(VCR)を得た。

【0044】(比較例1～2)実施例1において、アセトンを添加しなかった以外は、同様にして、SPBDの融点が202℃のVCRを製造した。

【0045】(比較例3) SPBDを含有しない実施例1の高シスポリブタジエンを用いた。実施例及び比較例で得られたポリブタジエンを表1に示した配合処方に従ってバンバリーミキサーにて一次配合した。得られた配合物に硫黄及び加硫促進剤オープンロールで二次配合して170℃でプレス加硫した。

【0046】

【表1】

配合	配合量(重量)
VCR(BR)	100
NR	40
FERカーボン	50
プロセスオイル	10
亜鉛華1号	5
ステアリン酸	2
老化防止剤	1
加硫促進剤	1
硫黄	1.5

表2にポリブタジエンゴムの物性、及び表3に加硫物の物性をまとめて示した。

【0047】

【表2】

	沸騰n-ヘキサン不溶分			沸騰n-ヘキサン可溶分		ポリブタジエンゴム
	$\eta_{sp}/c$	融点(°C)	重量%(HI)	ML	T-cp	ML
実施例1	1.4	148	8.1	45	128	57.7
実施例2	1.4	148	13.2	45	128	57.6
比較例1	1.2	202	6.6	45	128	57.4
比較例2	1.2	202	6.6	45	128	73.1
比較例3	—	—	0	45	128	45

【0048】

【表3】

	170°C加硫		
	硬度	反発弾性	$\tan \delta$
実施例1	66	71.8	0.0816
比較例1	67	67.8	0.0895
実施例2	68	69.9	0.0833
比較例2	70	63.9	0.117
比較例3	63	72.1	0.0845

(6)

特開2001-302730

10

\*【0049】

【発明の効果】本発明により、低燃費性、低発熱性などの特性が優れた補強ポリブタジエンを提供できる。

\*

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC01X AC03X AC04W AC05W  
AC06X AC08X BB18X GN01  
4J026 HA15 HA27 HB15 HB27 HB44  
HE01  
4J100 AS02P CA01 CA12 CA15  
DA09 DA40 JA29